

#13  
1

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03195786 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 08 . 91**

(51) Int. Cl.

**C09D175/04**  
**C09D 5/08**

(21) Application number: **01332641**

(22) Date of filing: **25 . 12 . 89**

(71) Applicant: **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(72) Inventor:  
**KAWAMOTO MASAYUKI**  
**SHIGUMA TAKAHIRO**  
**HONDA HIROTAKA**  
**SEKI SHOJI**  
**KOMATSU AKIRA**  
**KAMATA KEIICHI**

**(54) RESIN COMPOSITION FOR RUST-PREVENTIVE COATING**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject water-based composition having excellent abrasion resistance, corrosion resistance and water-resistance and dryable at normal temperature by dispersing a specific urethane polymer in water containing a base.

**CONSTITUTION:** The objective composition is produced by (1) reacting (A) a polyol mixture consisting of (i) 1-60 pts.wt. of a polyol having two OH groups and an

average molecular weight of 50-200, (ii) 35-99 pts.wt. of a polyol having two OH groups and an average molecular weight of 200-5,000 and (iii) 0-5 pts.wt. of a polyol having  $\approx 3$  OH groups, (B) a polyol containing functional group neutralizable with a base and having  $\approx 2$  OH groups reactive with isocyanate and (C) an organic diisocyanate in such a manner as to get a urethane polymer having an acid value of 5-100mg/solid and an active isocyanate content of 0.01-10% and (2) dispersing the obtained urethane polymer in water containing a base such as amine or ammonia water.

**COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-195786

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>C 09 D 175/04  
5/08

識別記号

PHT  
PPX

庁内整理番号

7602-4 J  
6904-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)8月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 防錆塗料用樹脂組成物

⑰ 特 願 平1-332641

⑱ 出 願 平1(1989)12月25日

⑲ 発 明 者	川 本	誠 之	千葉県茂原市町保138-1
⑲ 発 明 者	志 熊	孝 弘	千葉県茂原市六ツ野2785-1
⑲ 発 明 者	本 多	宏 隆	千葉県茂原市六ツ野2785-1
⑲ 発 明 者	関	正 二	千葉県茂原市東郷2225
⑲ 発 明 者	小 松	章	千葉県夷隅郡御宿町六軒町488
⑲ 発 明 者	鎌 田	景 一	千葉県茂原市高師2665-9
⑲ 出 願 人	三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号		
⑲ 代 理 人	弁理士 最上 正太郎		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

防錆塗料用樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1) つぎのA成分、B成分およびC成分を、酸価が5~100mg/solidで、活性イソシアネート基を0.01~10重量%含有するように反応させて得られるウレタンポリマーを、塩基を含む水中に分散させてなる防錆塗料用樹脂組成物。

A成分:

- ① 水酸基を2個有し、かつ平均分子量50~200未満の1種または2種以上のポリオールを1~60重量部、
  - ② 水酸基を2個有し、かつ平均分子量200~5000の1種または2種以上のポリオールを35~99重量部、
  - ③ 水酸基を3個以上有するポリオール0~5重量部、
- からなる分子量の異なる2種以上のポリオールの混合物、

B成分: 塩基で中和可能な官能基を1個以上有し、かつイソシアネートと反応し得る水酸基を2個以上有するポリオール、および

C成分: 有機ジイソシアネート

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、防錆塗料用樹脂組成物に関する。より詳細には、耐摩耗性、耐蝕性、耐水性に優れた常温乾燥型の防錆塗料用の水性ウレタン樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来、防錆塗料用樹脂組成物としては、芳香族系の有機溶剤を多量に含有した、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等を用いた組成物が広く使用されてきた。

特にウレタン樹脂は、耐摩耗性、耐蝕性に優れ、車両用、各種金属部品、電気製品など広範囲に使用されてきた。しかしながら、近年大気汚染、安全性、省資源の観点から、有機溶剤を使用しな

い水分散性合成樹脂組成物に置き換えられつつある。ところが、一般に水難溶性の樹脂を水に分散させるためには、界面活性剤等の低分子分散剤を使用するので、耐水性、耐蝕性が低下する。

一方、界面活性剤を含まないものとして、ソープフリー型アクリルエマルジョンや水溶性アクリル樹脂がある。しかし、アクリル樹脂の場合には、造膜性に問題があり、樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を下げるか分子量を低くしないと、十分な耐摩耗性、耐蝕性が得られない。また、樹脂を硬くしたり、分子量を上げると、ブロッキングを起こしやすく、塗膜が脆くなるという欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、上記の問題点を解決した改良された防錆塗料用樹脂組成物を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、これらの課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、特定のウレタンポリマーを、アミンまたはアンモニア水等の塩基を含有する

水に分散させ得られた樹脂が、上記問題点を解決し、水性で常温乾燥型の耐摩耗性、耐蝕性、耐水性に優れた防錆塗料用の樹脂組成物として有用なことを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、つぎのA成分、B成分およびC成分を、酸価が5~100mg/solidで、活性イソシアネート基を0.01~10重量%含有するように反応させて得られるウレタンポリマーを、塩基を含む水中に分散させてなる防錆塗料用樹脂組成物である。

A成分:

- ①水酸基を2個有し、かつ平均分子50~200未満の1種または2種以上のポリオールを1~60重量部、
  - ②水酸基を2個有し、かつ平均分子量200~5000の1種または2種以上のポリオールを35~99重量部、
  - ③水酸基を3個以上有するポリオール0~5重量部、
- からなる分子量の異なる2種以上のポリオール

このポリオールの混合物において、

(1)水酸基を2個有し、かつ平均分子量が50~200未満のポリオールとしては、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシド付加物、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。

(2)水酸基を2個有し、かつ平均分子量が200~5000のポリオールとしては、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル類; エチレングリコールとアジピン酸、ヘキサジオールとアジピン酸、エチレングリコールとフタル酸等の縮合物のポリエステル類; ポリカプロラクトンポリオール等が挙げられる。

の混合物、

B成分: 塩基で中和可能な官能基を1個以上有し、かつイソシアネートと反応し得る水酸基を2個以上有するポリオール、および

C成分: 有機ジイソシアネート。

本発明の組成物において、主たる成分は、つぎのA成分、B成分およびC成分を反応させて得られるウレタンポリマーである。

ウレタンポリマーを得るのに使用するA成分は  
①水酸基を2個有し、かつ平均分子50~200未満の1種または2種以上のポリオールを1~60重量部、

②水酸基を2個有し、かつ平均分子量200~5000の1種または2種以上のポリオールを35~99重量部、

③水酸基を3個以上有するポリオール0~5重量部、

からなる分子量の異なる2種以上の、イソシアネートと反応し得るポリオールを混合したものである。

また、(3)水酸基を3個以上有するポリオールとしては、具体的には、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

これらは、それぞれにおいて、1種または2種以上が使用できる。

A成分のポリオールの混合物において、上記の①、②および③のポリオールの混合割合は、

①のポリオールが、1～60重量部、好ましくは20～60重量部、

②のポリオールが、35～99重量部、好ましくは40～80重量部、および

③のポリオールが、0～5重量部である。

ここで①のポリオールが60重量部を越えると、得られた防錆用塗料樹脂組成物の塗膜は固く、かつ脆くなり、塗膜としての十分な性能を発揮することができない。

また、②のポリオールが35重量部未満では、得られた防錆塗料用樹脂組成物の塗膜は固く、かつ脆くなり、塗料用樹脂として実用的ではない。ま

クリル酸2-ヒドロキシエチルエーテルとの共重合物等が挙げられる。

さらに、ウレタンポリマーを得るのに使用するC成分である有機ジイソシアネートとしては、具体的には、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、*m*-フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートエステル、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート等が挙げられる。

これらのA、BおよびC成分を用いてウレタンポリマーを製造するには、A成分のポリオールをイソシアネートに対して不活性な有機溶剤に溶かす。次いで、イソシアネートに対して不活性な有

た、99重量部を越えると、この樹脂組成物の乾燥塗膜は、軟らかく、べとつきがあり、引っかかり等の外部刺激に対し、非常に弱くなり、塗膜の機能である基材表面の保護作用を果たさなくなる。

さらに、③のポリオールが5重量部を越えると、得られた樹脂組成物の乾燥塗膜は固く、かつ脆くなり、ウレタン樹脂の本来の性質はなくなる。また、展着の場合、重合不可能となる。

①、②および③のポリオールの使用量が前記混合割合の範囲内であれば、得られる防錆塗料用樹脂組成物の乾燥塗膜は、緻密で耐水性、密着性、耐摩耗性等ウレタン特有の性質を有するものである。

また、ウレタンポリマーを得るのに使用するB成分は、アミンまたはアンモニア水等の塩基で中和可能な官能基を1個以上有し、かつ、イソシアネートと反応し得る水酸基を2個以上有するポリオールであり、具体的には、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸、(メタ)アクリル酸と(メタ)ア

酸溶剤中に、B成分のポリオールを、得られるポリウレタンの酸価が5～100mg-KOH/solidになるように添加する。ここで、酸価が5mg-KOH/solid未満では、ウレタンポリマーを水中へ均一に分散することが困難になる。また、100mg-KOH/solidを越えると得られた防錆用塗料樹脂組成物の乾燥塗膜の耐水性が著しく悪くなり、塗膜としての機能を果たさなくなる。そのため、水中への分散、乾燥塗膜の耐水性を良くするためには、酸価が5～100mg-KOH/solidになるように調節することが必要である。イソシアネートに対して不活性な有機溶剤としては、例えば、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、キシレン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が用いられる。

以上のようにA成分とB成分のポリオールを混合含有するように調整した有機溶剤を加熱し、ポリオールを完全に溶解させた後、C成分の有機ジイソシアネートを添加し、均一に混合して反応させ、目的のウレタンポリマーを得る。

ここで、添加する有機ジイソシアネートはウレタンポリマーの段階で、その残存活性（遊離）イソシアネート基が0.01～10重量% になるように添加量を調節する。残存活性（遊離）イソシアネート基が0.01重量% 未満では、ウレタンポリマーの分子量を大きくする鎖伸長反応が少なく、最終的に得られる防錆塗料用樹脂組成物の分子量が小さくなり、ウレタン本来の柔軟で強べんな性質を有しなくなる。

また、残存活性（遊離）イソシアネート基が10重量% を超えると、鎖伸長反応が激しく、分子量が大きくなり、製造困難になる。

そのため、残存活性（遊離）イソシアネート基が0.01～10重量% になるように調節することにより、適度な分子量を有し、製造上制御可能なウレタンポリマーを得ることが可能である。

以上のようにして得られるウレタンポリマーをアミンまたはアンモニア水等の塩基とともに含有するように分散含有させて本発明の常温乾燥型防錆塗料用樹脂組成物を得ることが出来る。

チレンビス(2-クロルアニリン)、3,3-ジクロル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ピフェニルジアミン、2,6-ジアミノピリジン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジアミノジフェニルメタン、 $\alpha$ -キシレンジアミン、イソフェロンジアミン、N-メチル-3,3'-ジアミノプロピルアミン、およびジエチレントリアミンとアクリレートとのアダクトまたはその加水分解生成物が挙げられる。

以上のように、反応させて得られたポリウレタンを、例えば、塩基を含有する水に、攪拌下に添加し、分散させて得ることができる。さらに、必要に応じて反応に際して使用した溶剤を除去して本発明の常温乾燥型防錆塗料用樹脂組成物を得ることができる。

また、本発明により得られた防錆塗料用樹脂組成物は、通常使用される、増粘剤、消泡剤、防敵剤、香料、顔料、各種水溶性溶剤等を配合することが可能である。

#### (効果)

以上のようにして得られた防錆塗料用樹脂組成物は、耐摩耗性、耐食性、耐水性に優れた常温乾

塩基としては、有機または無機塩基がいずれも使用可能であり、例えば、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリメチルアミン、アンモニア等のアミン類またはアンモニアが好ましく用いられる。

塩基は、得られる組成物のpHが、6～10の範囲となるように調節して組成物中に含有させる。したがって、塩基の組成物への添加は特にその手段が限定されることはなく、ウレタンポリマーの水への分散に際し同時、または予め水中に添加していてもよい。

また、必要により、組成物の調製に際して、鎖伸長剤をウレタンポリマーまたは水中に添加してもよい。鎖伸長剤としては、水またはジアミン類が用いられ、ジアミン類としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -メ

乾燥型水性ウレタン樹脂として有効である。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1

攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた反応器にアセトン 156g を装入し、これにポリテトラメチレンエーテルグリコール2000を60g、ネオペンチルグリコール 37g、トリメチロールプロパン 3g、ジメチロール酸 18.2gを加え、加熱して溶解させた。

次にトリレンジイソシアネート 108g を添加し攪拌し均一に混合しウレタン反応を行い、残存活性（遊離）イソシアネートが 3.0重量% になるまで反応させる。

こうして得られたウレタンポリマーを純水 363g、ジメチルエタノールアミン9.7gの混合水溶液中に攪拌下添加し分散させた。ついで減圧下にアセトンを除去し防錆塗料用樹脂組成物(A)を

得た。

得られた防錆塗料用樹脂組成物を用いて、下記の処方により、金属防錆用クリアー塗料を作製した。

成分	重量部
水性ウレタン樹脂（固形分38重量%）	100
ブチルセロソルブ	10
テキサノール	5
28重量% アンモニア水	2
水	35

得られたクリアー塗料配合物をJIS G-3141（冷間圧延鋼板および鋼帯）に規定する鋼板のSPCC-5Bの良く脱脂されたものに、パーコーターにて20 $\mu$ mの膜厚に塗布する。塗布後、20℃×60%RHの雰囲気下で3日間乾燥する。この試験片をJIS K-5400に規定される耐水、耐塩水噴霧および密着性試験を行う。評価は、4段階（◎、○、△、×）にて行った。

結果を第1表に示す。

実施例2～6および比較例1～6

実施例1と同様な方法により、防錆塗料用樹脂組成物(B～L)を得た。これらを第1表に示す。

実施例1と同様に防錆塗料用樹脂組成物(B～L)を用いて、同様の処方により、金属防錆用クリアー塗料を作製し、同様の方法により組成物の性能を調べた。

以下、結果を第1表に示す。

(以下余白)

第1表 配合及び性能結果

		実施例 1 A	実施例 2 B	実施例 3 C	実施例 4 D	実施例 5 E	実施例 6 F	比較例 1 G	比較例 2 H	比較例 3 I	比較例 4 J	比較例 5 K	比較例 6 L
A-1	4-ベンゾグワリド	37	59			37	54	30	65			37	69
	アセトニトリ			9	35					9	35		
A-2	8-9-10-11-12-13-14-15-16-17-18-19-20-21-22-23-24-25-26-27-28-29-30-31-32-33-34-35-36-37-38-39-40-41-42-43-44-45-46-47-48-49-50-51-52-53-54-55-56-57-58-59-60-61-62-63-64-65-66-67-68-69-70-71-72-73-74-75-76-77-78-79-80-81-82-83-84-85-86-87-88-89-90-91-92-93-94-95-96-97-98-99-100	60						60					
	8-9-10-11-12-13-14-15-16-17-18-19-20-21-22-23-24-25-26-27-28-29-30-31-32-33-34-35-36-37-38-39-40-41-42-43-44-45-46-47-48-49-50-51-52-53-54-55-56-57-58-59-60-61-62-63-64-65-66-67-68-69-70-71-72-73-74-75-76-77-78-79-80-81-82-83-84-85-86-87-88-89-90-91-92-93-94-95-96-97-98-99-100 (分子量1000)		40	90					30	90			
A-3	Placel 220 (分子量3000)				60	60	45				60	60	30
	Placel 220 (分子量3000)												
B	1,4-ビス(4-ヒドロキシ)ベンゼン	3	1	1	5	3	1	10	5	1	5	3	1
	2,4-ビス(4-ヒドロキシ)ベンゼン	18.2	3.6				18.1	18.4	3.8				
C	2,2'-ビス(4-ヒドロキシ)プロパン			13.2	14.3	18.7				13.2	264	33.1	
	1,4-ビス(4-ヒドロキシ)ベンゼン	108	168				134	111	189				163
D	1,4-ビス(4-ヒドロキシ)ベンゼン			70.6	357	142				70.6	556	329	
	1,4-ビス(4-ヒドロキシ)ベンゼン												
残存活性NCO(%)		3.0	10.0	0.01	0.01	3.0	3.0	3.0	10	0.005	0.01	15	3.0
アセトン		156	189	126	384	180	173	157	202	126	697	318	197
メタノール		9.7	1.9	7.9	85.6	11.2	18.1	9.8	2.1	7.9	158	19.8	12.3
純水		363	443	295	434	420	405	367	477	295	1393	741	460
酸価(BOE-96/solid)		30	5	30	100	30	30	30	5	30	120	30	30
重合		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
追脱性		○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	-	△
性能評価													
耐水性		◎	◎	△	△	◎	○	○	△	×	×	-	△
耐塩水噴霧試験		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○	×	-	△
密着性		◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	○	◎	-	×

● ポリカプロラクトン (分子量3000) ダイセル化学工業製

(発明の効果)

第1表に示す結果から、本発明で得られた防錆塗料用樹脂組成物は優れた防錆力を有し、ウレタン特有の耐摩耗性、密着性の優れたものであることが明らかである。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

代理人 最上正太郎